

**EVOLUTION THERMIQUE DE N-OXYDES
DE DIMETHYLAMINO-5 ALCANOLS-1 SUBSTITUES
EN 5. COMPETITION ENTRE REARRANGEMENTS
DE COPE ET DE MEISENHEIMER***

Didier BARBRY, Bruno HASIAK, Jean-Michel AUGAIT et Daniel COUTURIER

Laboratoire de Synthèse Organique — C₄,

Université des Sciences et Techniques de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cédex, France

Manuscrit reçu le 25. septembre 1984

The effect of the substituent R in the 5 position was studied in the decomposition of 1,5-amino-alcohol N-oxides: Meisenheimer rearrangement takes place when R is the vinyl group but is not observed with the phenyl substituent; elimination to alkenol only affects the more acidic hydrogen atom when R is the allyl or benzyl group; with substituents inducing less important electronic effects (methyl, ethyl), the reaction yields an alkenols mixture with statistical distribution.

Nous avons montré précédemment¹ que les N-oxydes de ω-diméthylamino alcanols-1 se décomposent thermiquement en ω-hydroxy alcènes-1 tandis qu'une faible partie de l'oxyde d'amine se comporte en agent d'oxydation et génère l'amine dont il est issu. Le présent travail est relatif à l'étude de l'influence de la substitution du carbone portant la fonction amine, sur les produits de pyrolyse.

TABLEAU I

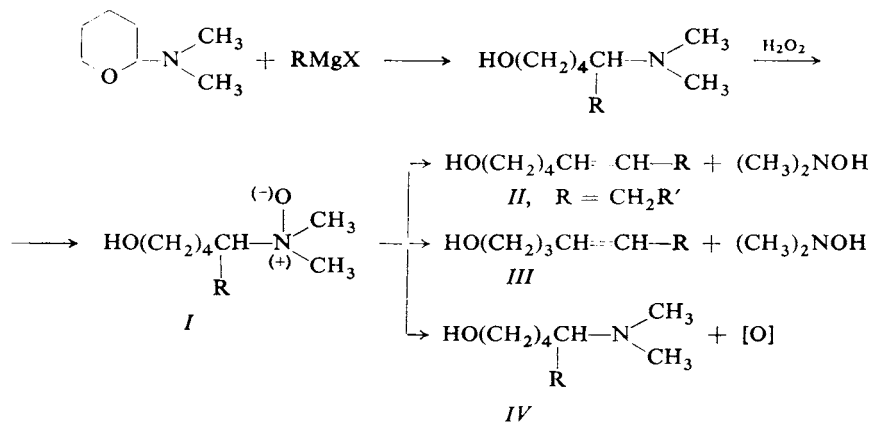
Décomposition des N-oxydes de diméthylamino-5 alcanols-1

No.	Rdt, %	Composition du pyrolysate, %		
		II	III	IV
<i>Ia</i>	74	82(<i>E</i>)	—	18
<i>Ib</i>	85	—	93(<i>E</i>)	7
<i>Ic</i>	78	42	31(<i>Z</i> + <i>E</i>)	27
<i>Id</i>	78	31(<i>Z</i> + <i>E</i>)	42(<i>Z</i> + <i>E</i>)	27
<i>Ie</i>	94	9(<i>Z</i>) + 86(<i>E</i>)	—	5

* Partie IIIème dans la série Etude des interactions entre fonctions alcool et amine; Partie IIème: ce journal 49, 2410 (1984).

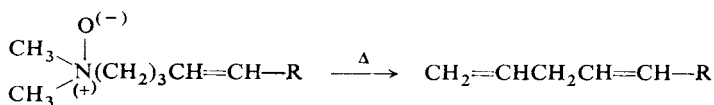
Décomposition des N-oxydes de diméthylamino-5 alcanols-1

Les aminoalcools sont obtenus par action d'un dérivé organométallique sur le diméthylamino-2 tétrahydropyranne² et sont oxydés par une solution d'eau oxygénée (Tableau I).



a: R = CH₂CH=CH₂; b: R = C₆H₅; c: R = CH₃; d: R = C₂H₅; e: R = CH₂C₆H₅.

Pour un substituant de la chaîne principale de type R = CH₂R', deux sites sont en compétition lors de la cycloélimination, conduisant aux composés II et III. Une élimination initial conduisant à III, suivie d'une isomérisation en II, est à exclure: en effet, la décomposition de N-oxydes de diméthylamino-1 alcènes-4 fournit les alcadiènes-1,4 sans traces de diènes conjugués³ (Schème 1).

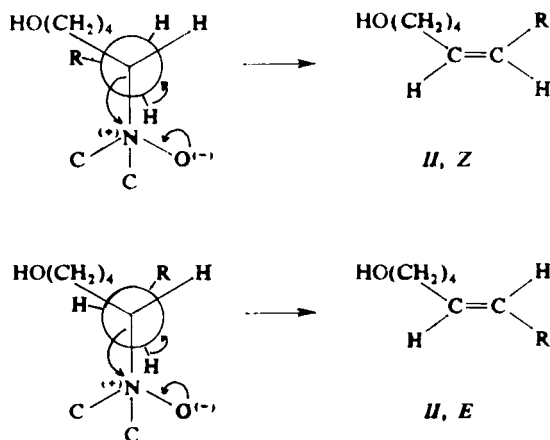


SCHÈME 1

Lorsque des effets rendent plus mobiles les hydrogènes de l'un des deux sites (cas de Ia et Ie), l'élimination a lieu exclusivement sur ces protons. En l'absence d'effets électroniques particuliers (cas de Ic et Id), la distribution des produits II et III suit une loi statistique, légèrement modifiée par les différences, dans la facilité d'élimination, entre groupements n-pentyle et éthyle (ou n-propyle)⁴.

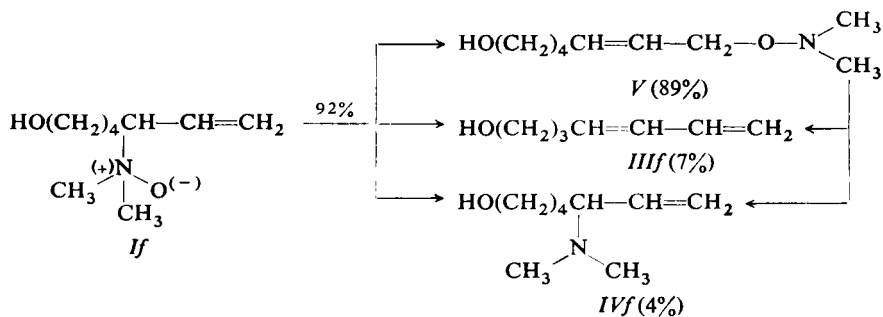
Les résultats montrent que les oléfines de configuration E se forment préférentiellement voire exclusivement: ceci se justifie par l'existence d'interactions stériques entre les groupements R et hydroxypentyle dans l'état de transition conduisant

à l'oléfine *Z* alors que ces contraintes sont moindres lors de la formation de l'oléfine *E* (Schème 2).



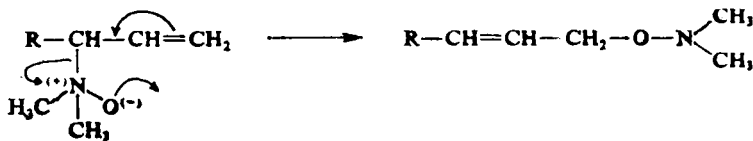
SCHÈME 2

Décomposition du N-oxyle de diméthylamino-5 heptène-6 ol-1



La pyrolyse de *If* conduit surtout à l'hydroxylamine N,O-trisubstituée *V*. Ce composé provient d'un réarrangement de type Meisenheimer⁵ (Schème 3).

Les groupements allyle⁶, benzyle⁶, néopentyle⁷, tétrachloropyridyle⁸ et homo-



SCHÈME 3

adamantyle⁹ portés par l'azote sont connus pour se prêter à ce type de migration. Une comparaison entre les décompositions de *Ib* et *If* montre qu'en présence d'hydrogènes en β de l'azote, le groupement allyle manifeste une très nette tendance au réarrangement (Meisenheimer) tandis que le groupement benzyle préfère la cycloélimination⁴. Le composé *V* est accompagné de faibles quantités d'alcool diénique *III f* et d'aminoalcool *IV f*. Ces dérivés proviennent vraisemblablement d'une cycloélimination et d'une réduction de *If*; toutefois, une incertitude persiste quant à leur mode de formation car l'hydroxylamine *V* manifeste une grande sensibilité à la chaleur et se dégrade en de nombreux composés parmi lesquels on trouve en quantités non négligeables *III f* et *IV f*.

PARTIE EXPERIMENTALE

Les conditions expérimentales ont été décrites dans le précédent mémoire¹. Les spectres, de RMN¹³C on été enregistrés à l'aide d'un appareil BRUKER WP 80 opérant à 20,15 MHz; les composés ont été analysés à l'état pur en tube de 10 mm, la stabilisation champ/fréquence étant assurée par le deutérium de l'eau lourde placée dans un tube concentrique de 5 mm; le TMS est utilisé en référence interne; l'analyse quantitative a été réalisée par intégration des signaux obtenus par "inverse gated decoupling", à l'aide des paramètres suivants: mémoire de 8 K points, impulsion de 90° (9 μ s), fenêtre spectrale de 5 kHz, temps d'acquisition de 0,82 s, temps d'attente de 180 s. La préparation des aminoalcools est décrite dans la littérature^{2,10-12}.

Décomposition de *Ia*

Octadiène-5,7 ol-1 (IIa). $E_{b_{10}} = 97^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4844$. IR et RMN spectres en accord avec Crandall¹³.

Diméthylamino-5 octène-7 ol-1 (IVa): Identique à celui déjà décrit¹⁰. RMN spectre (CCl₄) δ : 1,3–1,7: mc, 6 H (CH₂ en 2, 3 et 4); 1,8–2,6 m (avec s à 2,25), 9 H (CH₂ en 6, CH en 5 et N(CH₃)₂); 3,5; t, 2 H (CH₂) en 1; 4,35 s, 1 H (OH); 4,8–5,2 m, 2 H (CH₂ en 8); 5,4–6,2 m, 1 H (CH en 7).

Décomposition de *Ib*

Phényl-5 pentène-4 ol-1 (E) (IIIb) $E_{b_{10}} = 154^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,5611$; (litt.¹⁴ $E_{b_1} = 112-113^\circ\text{C}$; $n_D^{25} = 1,5619$). IR spectre: 3 300, $\nu(\text{OH})$; 3 040 $\nu(=\text{CH})$; 1 600 et 1 500 ($\nu(\text{C}=\text{C})$ éthylénique et aromatique). 970 ($\delta(\text{CH}=\text{CH}(\text{E}))$), 750 et 700 cm^{-1} ($\delta(\text{C}-\text{H})$ aromatique monosubstitué). RMN spectre (CCl₄) δ : 1,3–1,9: m, 2 H (CH₂ en 2); 2,25: q, 2 H (CH₂ en 3); 3,6: t, 2 H (CH₂ en 1); 4,00: s, 1 H (OH); 5,8–6,6: m, 2 H (CH en 4 et 5), $J(4,5) = 15$, $J(3,4) = 6$; 7,25: s, 5 H (C₆H₅).

Diméthylamino-5 phényl-5 pentanol-1 (IVb) Identique à celui déjà décrit¹¹.

Décomposition de *Ic*

Mélange d'hexène-5 ol-1 (IIc) et *d'hexène-4 ol-1* (IIIc) $E_{b_{187}} = 110^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4358$; (litt. hexène-5 ol-1 (Litt¹⁵) $E_{b_{184}} = 114^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4346$; hexène-4 ol-1 (Litt.¹⁶) $E_{b_{12}} = 61^\circ\text{C}$; $n_D^{24} = 1,4372$). IR spectre 3 300; $\nu(\text{OH})$; 3 070; $\nu(=\text{CH})$; 1 635; $\nu(\text{CH}=\text{CH}_2)$; 990, $\delta(=\text{CH}$ de $\text{CH}=\text{CH}_2)$; 965, $\nu(\text{CH}=\text{CH}(\text{E}))$; 910, $\nu(=\text{CH}_2)$; 690 cm^{-1} , $\delta(\text{CH}=\text{CH}(\text{Z}))$. RMN spectre (CCl₄)

δ : 1,2–1,8: m (CH_2 en 2 et 3 de *2c*, CH_2 en *II* de *IIIc* et CH_3 en 6 de *IIIc*); 2,05: q (CH_2 en 4 de *IIc* et en 3 de *IIIc*); 3,5; t, z H (CH_3 en 1 de *IIc* et de *IIIc*); 4,05; s, 1 H (OH de *IIc* et *IIIc*); 4,7–5,2; m, 1,4 H (CH_2 en 6 de *IIc*); 5,3–6,2 m (CH en 5 de *IIc* et en 4 et 5 de *IIIc*). L'intégration permet d'évaluer les proportions des deux constituants.

Diméthylamino-5 hexanol-1 (IVc): Identique à celui déjà décrit². IR spectre $3\,400\text{ cm}^{-1}$ ($\nu(\text{OH})$). RMN spectre (CCl_4) δ : 0,92: d, 3 H (CH_3 en 6), $J = 6,5$; 1,1–1,8: mc, 6 H (CH_2 en 2 et 4); 2–2,7: m (avec s à 2,18), 7 H (CH en 5 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,5: t, 2 H (CH_2 en 1); 5,65: s, 1 H (OH).

Décomposition de (*Id*)

Mélange d'heptène-5 ol-1 (IIId) et *d'heptène-4 ol-1* (IIIId): $\text{Eb}_{45} = 103^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4435$; (litt. heptène-5 ol-1 (litt.¹⁶): $\text{Eb}_{14} = 78^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,4420$; heptène-4 ol-1 (litt.¹⁶): $\text{Eb}_{15} = 76^\circ\text{C}$; $n_D^{22} = 1,4437$). IR spectre: $3\,300$, $\nu(\text{OH})$; $1\,640$, $\nu(\text{CH}=\text{CH}(\text{E}))$; 965 , $\delta(\text{CH}=\text{CH}(\text{E}))$ et 690 cm^{-1} $\delta(\text{CH}=\text{CH}(\text{Z}))$. RMN spectre (CCl_4) δ : 0,95: t, 1,71 H (CH_3 en 7 de *IIId*); 1,2–2,3: mc (CH_2 en 2, 3, 4 et CH_3 en 7 de *IIId* et CH_2 en 2, 3, 6 de *IIIId*); 3,5: t, 2 H (CH_2 en 1 de *IIId* et *IIIId*); 4,00: s, 1 H (OH de *IIId* et *IIIId*); 5–5,8: m, 2 H (CH en 5 et 6 de *IIId* et en 4 et 5 de *IIIId*). L'intégration permet d'évaluer les proportions des deux constituants.

Diméthylamino-5 heptanol-1 (IVd): Identique à celui déjà décrit². IR spectre: $3\,300\text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{OH})$. RMN spectre (CCl_4) δ : 0,9: t, 3 H, (CH_3 en 7); 1,1–1,8: mc, 8 H (CH_2 en 2, 3, 4 et 6); 2–2,4: m (avec s à 2,15), 7 H (CH en 5 et $\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,45; t, 2 H (CH_2 en 1); 4,2: s, 1 H (OH).

Décomposition de *Ie*

Phényl-6 hexène-5 ol-1 (Z + E) (IIe): $\text{Eb}_{10} = 160\text{--}161^\circ\text{C}$; $n_D^{23} = 1,5530$; (litt. phényl-6-hexène-5 ol-1 (*E*)¹⁷: $\text{Eb}_{17} = 174\text{--}175^\circ\text{C}$; $n_D^{22} = 1,5503$). IR spectre: $3\,300$, $\nu(\text{OH})$; $3\,020$, $\nu(\text{C}=\text{CH})$; $1\,635$, $\nu(\text{CH}=\text{CH}(\text{E}))$; $1\,580$ ($\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique), 960 ($\delta(\text{CH}=\text{CH}(\text{E}))$), 730 et 680 cm^{-1} ($\delta(\text{C}-\text{H})$ aromatique monosubstitué et $\text{CH}=\text{CH}(\text{Z})$). RMN spectre (CCl_4) δ : 1,2–1,8: m, 4 H (CH_2 en 2 et 3); 2,15: q, 2 H (CH_2 en 4); 3,51: t, 2 H (CH_2 en 1); 3,75: s, 1 H (OH); 5,3–6,5: m, 2 H (CH en 5 et 6), $J(5,6)_Z = 11,5$, $J(5,6)_E = 15$; 6,9–7,4: m, 5 H (C_6H_5). La proportion des deux isomères est déterminée par intégration des signaux en CPV; elle ne subit aucune modification lorsque le mélange des produits est traité en milieu acide ou en milieu basique.

Diméthylamino-5 phényl-6 hexanol-1 (IVe): Identique à celui déjà décrit¹². IR spectre $3\,300$, $\nu(\text{OH})$; $1\,600$ et $1\,500$, ($\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatique), 730 et 690 cm^{-1} $\delta(\text{C}-\text{H})$ aromatique monosubstitué. RMN spectre (CCl_4) δ : 1,1–1,7: mc, 6 H (CH_2 en 2, 3 et 4); 2,25: s, 6 H ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 2,4–2,9: m, 3 H (CH en 5 et CH_2 en 6); 3,35: t, 2 H (CH_2 en 1); 3,85: s, 1 H (OH); 7,1–7,3: m, 5 H (C_6H_5).

Décomposition de *If*

Les produits de pyrolyse sont extraits à l'éther; la phase organique est séchée sur sulfate de sodium puis l'éther est évaporé à froid sous vide. Le résidu est analysé en RMN¹³C; une partie aliquote est éluee par de l'acétate d'éthyle sur une colonne de silice MERCK 7 734 (granulométrie 0,063 – 0,2 mm); on recueille successivement:

Heptadiène-4,6 ol-1 (E) IIIf: (Litt.¹⁸: $\text{Eb}_6 = 65\text{--}67^\circ\text{C}$; $n_D^{22} = 1,4882$). IR spectre: $3\,300$, $\nu(\text{OH})$; $1\,650$ et $1\,600$, $\nu(\text{C}=\text{C}_1$ diène conjugué); $1\,000$; $\delta(\text{CH}=\text{CH}_2)$; 955 , $\delta(\text{CH}=\text{CH}(\text{E}))$ et 910 cm^{-1} ($\delta = \text{CH}_2$). RMN ¹H spectre (CDCl_3) δ : 1,3–1,9: m, 2 H (CH_2 en 2); 2,2: q, 2 H (CH_2 en 3); 3,05: s, 1 H (OH); 3,6: t, 2 H (CH_2 en 1); 4,8–6,9: m, 5 H (CH en 4, 5, 6 et CH_2 en 7). RMN ¹³C spectre: $28,9$ ($\text{C}_{(2)}$); $32,3$ ($\text{C}_{(3)}$); $62,2$ ($\text{C}_{(1)}$); $115,0$ ($\text{C}_{(7)}$); $131,5$ et $134,4$ ($\text{C}_{(4)}$ et $\text{C}_{(5)}$); $137,2$ ($\text{C}_{(6)}$). Masse (EI): m/e 79 (100%), 112 (ion moléculaire).

Diméthylamino oxy-7 heptène-5 ol-1 (V): RMN ^1H spectre (CDCl_3) δ : 1,3–1,8: mc, 4 H (CH_2 en 2 et 3); 2–2,3: mc, 2 H (CH_2 en 4); 2,56: s, 6 H ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 3,60: t, 2 H (CH_2 en 1); 4,03: s, 1 H (OH); 4,13: d, 2 H (CH_2 en 7), $J = 5$; 5,5–5,8: m, 2 H (CH en 5 et 6). RMN ^{13}C spectre: 25,6 ($\text{C}_{(3)}$); 32,2 ($\text{C}_{(2)}$ et $\text{C}_{(4)}$); 47,7 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 61,7 ($\text{C}_{(1)}$); 72,3 ($\text{C}_{(7)}$); 126,9 ($\text{C}_{(5)}$); 134,1 ($\text{C}_{(6)}$). Masse spectre (EI): m/e 61 (100%, $[(\text{CH}_3)_2\text{NOH}]^+$), 95 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{NO}$), 113 ($\text{M}-(\text{CH}_3)_2\text{NO}$). (CI, isobutane): m/e 174 (100%, $\text{M}+1$), 216 ($\text{M}+43$), 230 ($\text{M}+57$).

Diméthylamino-5 heptène-6 ol-1 (IVf): Identique à celui déjà décrit¹¹. RMN ^{13}C spectre δ : 22,9 ($\text{C}_{(3)}$); 32,2 et 33,1 ($\text{C}_{(2)}$ et $\text{C}_{(4)}$); 41,4 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$); 61,7 ($\text{C}_{(1)}$); 68,6 ($\text{C}_{(5)}$); 117,0 ($\text{C}_{(7)}$); 137,5 ($\text{C}_{(6)}$). Masse (EI): m/e 84 (100%), 157 (ion moléculaire); (CI, isobutane): m/e 158 ($\text{M}+1$).

BIBLIOGRAPHIE

1. Barbry D., Hasiak B.: *This Journal* 49, 2410 (1984).
2. Gaumeton A., Glacet C.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1959, 1501.
3. Dumas C.: *Thèse*. Lille 1977.
4. Cope A., Trumbull E.: *Org. React.* 11, 317 (1959).
5. Meisenheimer J.: *Chem. Ber.* 52, 1667 (1919); 55, 513 (1922).
6. Cope A., Towle P.: *J. Amer. Chem. Soc.* 71, 3423 (1949).
7. Brauman J., Sanderson W.: *Tetrahedron* 23, 37 (1967).
8. Roberts S., Suschitzky H.: *J. Chem. Soc.* 1968, C, 1537.
9. Adams B., Kovacic P.: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 7014 (1974).
10. Hasiak B.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1974, 2015.
11. Hasiak B.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1976, 1531.
12. Glacet C., Hasiak B., Benattar A.: *C. R. Acad. Sci.* 282C, 1085 (1976).
13. Crandall J., Arrington J., Hen J.: *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 6208 (1967).
14. Bakassian G., Descotes G., Sinou D.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 1084.
15. Barbry D., Hasiak B.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1975, 2315.
16. Ficini J.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1956, 119.
17. Cousseau J., Lamant M.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 4702.
18. Berger J., Stogryn E., Zimmermann A.: *J. Org. Chem.* 29, 950 (1964).